

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-5301

(43)公開日 平成7年(1995)1月10日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 1/04		7724-2K		
C 0 8 F 212/06	M J W			
220/06	M L Q	7242-4 J		
222/06	M L T			
C 0 8 G 59/40	N J K			

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-143377

(22)出願日 平成5年(1993)6月15日

(71)出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72)発明者 堤 義高

山口県下松市東陽5丁目14番11号

(72)発明者 上村 輝久

山口県防府市千日2丁目16番41-11号

(72)発明者 長谷川 正積

山口県新南陽市政所1丁目17番11号3

(54)【発明の名称】 マイクロレンズ形成用感光性組成物

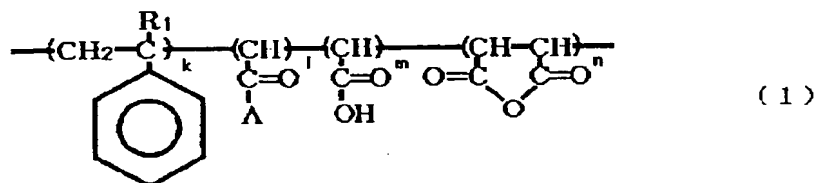
(57)【要約】

【目的】 固体撮像素子、液晶表示素子の製造時に用いられるマイクロ集光レンズ形成用感光性組成物を提供する。

【構成】 アルカリ可溶性樹脂、感光剤として1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、熱硬化剤として4官能以上の脂環式エポキシ化合物及び溶剤を含有するマイクロレンズ形成用感光性組成物。

【特許請求の範囲】

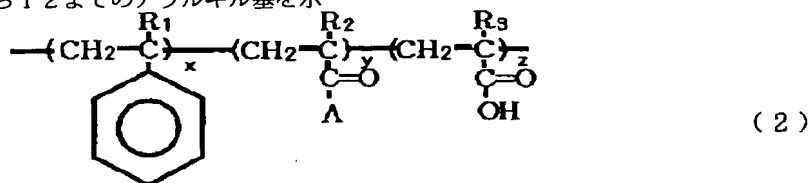
【請求項 1】 アルカリ可溶性樹脂、感光剤として 1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、熱硬化剤として 4 官能以上の脂環式エポキシ化合物及び溶剤を含有することを特徴とするマイクロレンズ形成用感光性組成物。



〔式中、 R_1 は水素又はメチル基を示し、 A は O A_1 又は NA_2A_3 (A_1 、 A_2 及び A_3 はそれぞれ水素、炭素数 1 から 6 までのアルキル基、炭素数 6 から 12 までのアリル基又は炭素数 7 から 12 までのアラルキル基を示す。)を示し、 k 及び m はそれぞれ 1 以上の整数を示し、 l 及び n はそれぞれ 0 を含む整数を示す。〕

【請求項 2】 アルカリ可溶性樹脂が下記一般式 (1) 又は一般式 (2) に示される構造単位からなることを特徴とする請求項 1 に記載のマイクロレンズ形成用感光性組成物。

【化 1】



〔式中、 R_1 は水素又はメチル基を示し、 R_2 及び R_3 はそれぞれ水素、メチル基、塩素又は臭素を示し、 A は O A_1 又は NA_2A_3 (A_1 、 A_2 及び A_3 はそれぞれ水素、炭素数 1 から 6 までのアルキル基、炭素数 6 から 12 までのアリル基又は炭素数 7 から 12 までのアラルキル基を示す。)を示し、 x 及び y は 0 を含む整数を示し、 z は 1 以上の整数を示す。〕

【請求項 3】 アルカリ可溶性樹脂がビニルフェノール重合体、ビニルフェノール共重合体、フェノール類とアルデヒド類との重縮合物であるノボラック樹脂若しくは各樹脂の部分水素添加物又は各樹脂の水酸基の一部を変性した樹脂であることを特徴とする請求項 1 に記載のマイクロレンズ形成用感光性組成物。

【請求項 4】 請求項 1 ないし請求項 3 に記載のマイクロレンズ形成用感光性組成物に、さらに、硬化助剤を含んでなることを特徴とするマイクロレンズ形成用感光性組成物。

【請求項 5】 硬化助剤が潜在性熱酸発生剤、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸、フェノール系化合物から選ばれる少なくとも 1 種からなることを特徴とする請求項 4 に記載のマイクロレンズ形成用感光性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、カラー固体撮像素子、カラー液晶表示素子等のカラーフィルター上に形成されるマイクロ集光レンズ材料並びにマイクロレンズ状の凹凸パターン及び熱硬化した凹凸パターンを利用する用途に使用可能な感光性組成物に関するものである。

す。)を示し、 k 及び m はそれぞれ 1 以上の整数を示し、 l 及び n はそれぞれ 0 を含む整数を示す。〕

【化 2】

【0002】

【従来の技術】 近年、撮像素子を使用したカラービデオカメラの普及に伴い高画質撮像素子の需要が高まりつつある。そして、高画質化に対応するため、マイクロ集光レンズの形成が行われている。すなわち、マイクロ集光レンズは、通常、撮像素子上に形成されるカラーフィルター層、中間膜、保護膜等の最上部に作製されており、このレンズは特開平 1-91103 号、特開平 1-246505 号、特開平 1-257901 号、特開平 1-263601 号等々に示されているように、素子の感度が向上する、素子の出力信号の折り返し歪が減少する等の効果があり、マイクロ集光レンズの形成はカラー固体撮像素子の必須条件になっている。

【0003】 また、カラー液晶表示素子においても、マイクロレンズ形成の検討が進められており、原則として撮像素子と同様の機能を必要とする。

【0004】 さらに、特開平 4-315129 号、特開平 5-34730 号等々に記載されているような液晶表示素子の反射板又は特開平 4-63351 号等々に記載されている薄膜磁気ヘッド用層間絶縁層等はパターンニング、熱硬化後形成される凹凸形状を利用できるものである。マイクロレンズへの利用との相違は透明性及び屈折率に関する規制はないが、他の機能、特に、耐薬品性、耐熱性等の耐久性については同等又はより厳しい仕様になると予想できる。

【0005】 マイクロ集光レンズを形成する方法は種々あるが、例えば、特開平 1-246505 号、特開平 3-223702 号のように、透明な感光性樹脂を表面保

護膜上に塗布し、フォトダイオードに対応する部分に樹脂層が残るように露光、現像した後、パターンを熱処理することによって形成できる。

【0006】ところで、撮像素子の高性能化は日進月歩で変化しており、マイクロ集光レンズに要求される特性も日毎に厳しくなっている。レンズ形成用材料の基本的必要特性は、屈折率が大い、可視光域での透明性が高い、パターン変形後の耐熱性、耐薬品性、耐光性が優れていることに加えて、レンズ形成能が優れ、かつ高感度、高解像度なレジスト機能を有していることがあげられる。特に、レンズ形成能については、昨今のフォトダイオードの微細化に伴い、充分な集光能力を備えた曲率を有する必要がある、例えば、上記のパターンを熱処理する形成方法では、パターンの寸法が変化せずに丸みを持つことが理想に近づく。

【0007】

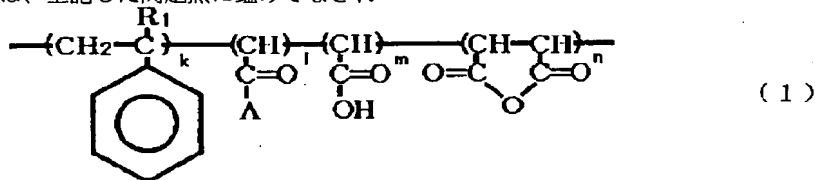
【発明が解決しようとする課題】例えば、半導体集積回路用ポジ型フォトリソをマイクロレンズ材料として使用すると、塗布、プリベーク、露光、現像、熱処理によりマイクロ集光レンズが形成できる。

【0008】しかしながら、このレンズの実用的な使用は不可能である。その理由は種々あるが、例えば、耐薬品性に劣る、レンズ形成後再加熱するとパターンが流れる、透明性が極端に低下するという問題点が考えられる。

【0009】そこで、この問題を解決するために、アルカリ可溶性樹脂、感光剤として1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、加熱処理によりレンズを形成する際に耐熱性及び耐薬品性を付与させる熱硬化剤、特に、メラミン系硬化剤及び溶剤からなるマイクロレンズ用ポジ型感光材料を提供している（特開平3-223702号）。

【0010】しかし、このポジ型感光材料も耐薬品性等の耐久性等に若干不満を抱えており、未だ十分ではない。

【0011】本発明は、上記した問題点に鑑みてなされ



【0016】〔式中、R₁は水素又はメチル基を示し、AはOA₁又はNA₂A₃（A₁、A₂及びA₃はそれぞれ水素、炭素数1から6までのアルキル基、炭素数6から12までのアリル基又は炭素数7から12までのアラルキ

ル基を示す。）を示し、k及びmはそれぞれ1以上の整数を示し、l及びnはそれぞれ0を含む整数を示す。〕

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような背景のもとに鋭意研究を重ねた結果、ベースポリマーとして芳香環成分とカルボン酸成分とを有するアルカリ可溶性樹脂、又はビニルフェノール重合体、ビニルフェノール共重合体、フェノール類とアルデヒド類との重縮合物であるノボラック樹脂若しくは各樹脂の部分水素添加物又は各樹脂の水酸基の一部を変性した樹脂を用いると透明性に優れており、かつ、ナフトキノンジアジド系感光剤、熱硬化剤としてレンズ形成時、耐熱性、耐薬品性を付与させる4官能以上の脂環式エポキシ化合物及び溶剤から構成されるポジ型感光性組成物が上述の課題を解決できることを見出し本発明を完成するに至ったものである。すなわち、本発明は、アルカリ可溶性樹脂、特に、所定の一般式で示される構造単位からなる樹脂、又はビニルフェノール重合体、ビニルフェノール共重合体、フェノール類とアルデヒド類との重縮合物であるノボラック樹脂若しくは各樹脂の水素添加物又は水酸基の一部を変性した樹脂、感光剤として1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、熱硬化剤として4官能以上の脂環式エポキシ化合物及び溶剤を含有するマイクロレンズ形成用感光性組成物である。

【0013】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0014】本発明におけるアルカリ可溶性樹脂は、溶剤に可溶であり、皮膜形成可能であれば特に限定するものではない。これは、感光性組成物としてのバインダー及びアルカリ現像液溶解性の付与のためである。特に、本発明のアルカリ可溶性樹脂は、再加熱時においても透明性を維持するために、下記一般式（1）又は一般式（2）で示される構造単位からなる樹脂であることが好ましい。

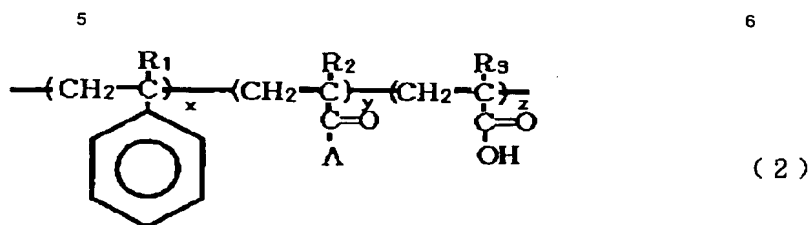
【0015】

【化3】

ル基を示す。）を示し、k及びmはそれぞれ1以上の整数を示し、l及びnはそれぞれ0を含む整数を示す。〕

【0017】

【化4】



【0018】〔式中、R₁は水素又はメチル基を示し、R₂及びR₃はそれぞれ水素、メチル基、塩素又は臭素を示し、AはOA₁又はNA₂A₃（A₁、A₂及びA₃はそれぞれ水素、炭素数1から6までのアルキル基、炭素数6から12までのアリル基又は炭素数7から12までのアルキル基を示す。）を示し、x及びyは0を含む整数を示し、zは1以上の整数を示す。〕

なお、上式におけるA₁～A₃のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-アミル基、イソアミル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基等をあげられ、アリル基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、ナフチル基等があげられ、アルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等があげられ、ベンゼン環は塩素、臭素等のハロゲン、ニトロ基、シアノ基等で置換されていてもよい。

【0019】また、アルカリ可溶性樹脂としては、ビニルフェノール重合体、ビニルフェノール共重合体、フェノール類とアルデヒド類との重縮合物であるノボラック樹脂若しくは各樹脂の部分水素添加物又は各樹脂の水酸基の一部を変性した樹脂も好適である。

【0020】本発明におけるアルカリ可溶性樹脂の合成方法は特に限定するものではないが、例えば以下の方法で合成できる。

【0021】一般式（1）で示される構造単位からなるアルカリ可溶性樹脂は、（α-メチル）スチレン／無水マレイン酸共重合体を常法に従い、溶液又は塊状ラジカル重合等により合成した後、アルコール、フェノール類又はアミンとのエステル化又はアミド化反応により合成できる。また、（α-メチル）スチレン／マレイン酸エステル共重合体を常法に従い、溶液又は塊状ラジカル重合等によっても合成できる。

【0022】一般式（2）で示される構造単位からなるアルカリ可溶性樹脂は、（α-メチル）スチレン／（メタ）アクリル酸、（α-メチル）スチレン／（メタ）アクリル酸エステル共重合体を常法に従い、溶液ラジカル重合等により合成した後、エステル化、アミド化又は加水分解することにより合成できる。また、エステル化又はアミド化された単量体とを多元共重合する方法、さらに、ポリ（メタ）アクリル酸をエステル化又はアミド化する方法によっても合成できる。

【0023】ビニルフェノール（共）重合体はラジカル重合又はカチオン重合により合成でき、ノボラック樹脂はフェノール、クレゾール類とホルムアルデヒド等のア

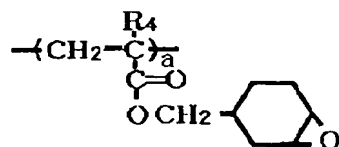
ルデヒド類との重縮合により合成できる。また、ビニルフェノール重合体又はノボラック樹脂に水素添加する方法は特に限定するものではないが、例えば、特開平1-103604号、特開平2-4254号、特開平2-29751号、特開平2-9752号の方法で合成できる。ビニルフェノール重合体又はノボラック樹脂の水酸基の変性に関しては、アルキル化、アシル化、スルホン化等の反応により合成できる。例えば、アルキル化は樹脂とハロゲン化アルキルとを塩基性触媒下にて反応することにより合成でき、アシル化及びスルホン化は樹脂とカルボン酸、スルホン酸、カルボニルハライド又はスルホンハライドとを酸触媒又は塩基性触媒下にて反応することにより合成できる。さらに、ビニルフェノール共重合体の共重成分としてはラジカル共重可能な2重結合を有する単量体を使用でき、例えば、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル等の（メタ）アクリル酸エステル、アクリルアミド、メタクリルアミド等の酸アミド類、アクリロニトリル、スチレン等を例示できる。

【0024】本発明における感光剤としては、1，2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルであり、これはアルカリ現像液に対して、未露光部では溶解阻止、露光部では溶解促進効果を付与するためである。

【0025】1，2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルのエステル成分としては特性を維持できるものであれば特に限定するものではないが、例えば、2，4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2，3，4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2，3，4，4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2，2'，3，4，4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、フェノール、1，3-ジヒドロキシベンゼン、1，3，5-トリヒドロキシベンゼン、没食子酸メチル、没食子酸エチル、没食子酸フェニル等があげられる。

【0026】本発明における熱硬化剤としては4官能以上の脂環式エポキシ化合物であり、これは、加熱処理によりレンズを形成する際に耐熱性及び耐薬品性を付与させるものであり、4官能以上の脂環式エポキシ基を含有する化合物であれば特に限定するものではなく、例えば、下記一般式（3）に示すオリゴマー、ポリマー、4官能脂環式エポキシ樹脂〔市販品、エポリド（商標）GT-400（ダイセル化学工業製）〕等があげられる。本発明における熱硬化剤として、4官能以上の脂環式エポキシ化合物を選んだのは、レンズ形状に優れ、硬化物の耐薬品性向上のためである。

【0027】



【0028】〔式中、R₄は水素又はメチル基を示し、aは4以上の整数を示す。〕

さらに、熱硬化剤として、特性を低下させない範囲で、他の熱硬化剤、例えば、他のエポキシ系、メラミン系、イソシアネート系、多官能不飽和化合物等を添加してもよい。特に、充分な硬化特性を得るために、エポキシ系、メラミン系が好ましく、例えば、他のエポキシ系硬化剤としては、n-ブチルグリシジルエーテル、2-エトキシヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル、o-フタル酸ジグリシジルエステル等のグリシジルエステル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル (3, 4-エポキシシクロヘキサン) カルボキシレート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル (3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサン) カルボキシレート、ビス (3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル) アジペート、ジシクロペンタジエンオキサイド、ビス (2, 3-エポキシシクロペンチル) エーテル等の脂環式エポキシがあげられ、また、メラミン系硬化剤としては、ヘキサメチロールメラミン、アルキル化ヘキサメチロールメラミン、部分メチロール化メラミン又はそのアルキル化体、テトラメチロールベンゾグアナミン、アルキル化テトラメチロールベンゾグアナミン、部分メチロール化ベンゾグアナミン又はそのアルキル化体等があげられる。

【0029】本発明における感光性組成物に、さらに、熱硬化を促進するための硬化助剤を添加することは、比較的低温でかつ短時間で硬化を終了させることができ、また、耐薬品性をさらに向上することができるので好ましい。

【0030】ここに、硬化助剤としては、保存安定性が良好で充分な熱硬化性を有するものであれば特に限定するものではなく、例えば、潜在性熱酸発生剤、潜在性光酸発生剤、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸、フェノール系化合物、イミダゾール系化合物が使用できる。特に、潜在性熱酸発生剤が保存安定性の点で有効であり、また、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸、フェノール系化合物も効果的である。具体的には、熱酸発生剤としては、有機ハロゲン化合物、オニウム塩があ

【化5】

(3)

げられ、各々、有機ハロゲン化合物としてトリハロメチル基含有トリアジン化合物やオキサジアゾール化合物等があげられ、オニウム塩としてアリルジアゾニウム塩、(ジ)アリルヨードニウム塩、(ジ、トリ)アリルスルホニウム塩等があげられる。また、カルボン酸無水物は、芳香族としては無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸等があげられ、脂肪族としては無水コハク酸、無水マレイン酸等があげられ、脂環族としては無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸等があげられる。カルボン酸は上記酸無水物の開環体があげられる。さらに、フェノール系化合物としては(ポリ)ヒドロキシベンゾフェノン、ビス[(ポリ)ヒドロキシフェニル]スルホン、ビス[(ポリ)ヒドロキシフェニル]スルフィド、ビスフェノールA、ビスフェノールF等があげられる。

【0031】本発明の感光性組成物は、上記したようにアルカリ可溶性樹脂、感光剤として1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、熱硬化剤として4官能以上の脂環式エポキシ硬化剤及び溶剤を含有するものであり、その組み合わせに特徴がある。すなわち、アルカリ可溶性樹脂は芳香環成分とカルボン酸とを同時に持つポリマー、又はビニルフェノール(共)重合体、ノボラック樹脂若しくは各樹脂の部分水素添加物又は各樹脂の水酸基の一部を変性した樹脂を用いることによって、アルカリ可溶性で、屈折率が大きく、透明性が良好な系が実現できる。しかも、耐熱性、耐光性に優れ透明性に変化のないことが特徴になる。

【0032】感光剤は1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルを用い、上記のアルカリ可溶性樹脂と混合することによって、アルカリ現像液に膨潤しない高解像度のレジストが実現できる。また、熱硬化剤としての4官能以上の脂環式エポキシ硬化剤は耐熱性、耐薬品性、良好な流動性を付与するために必要である。特に、レンズ形成と同時に熱硬化を行うことができるため、工程上非常に有利になる。

【0033】本発明の感光性組成物については、樹脂と感光剤及び熱硬化剤との組成比は特性を維持できる範囲内で種々変化させることが可能であるが、例えば、以下の範囲が好ましい。感光剤は樹脂に対して10~30重量%、熱硬化剤は固形分に対して5~30重量%が良好である。この範囲内では、密着性、透明性、感度、解像度、レンズ形成能が良好な安定した特性を発揮できる。

【0034】本発明の感光性組成物は、例えば、樹脂、感光剤及び熱硬化剤を固形分が10～40重量部になるように適当な溶剤に溶解して得られる。溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノアルキルエーテル又はそのアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル又はそのアセテート類、ジエチレングリコールモノ又はジアルキルエーテル類、プロピオン酸アルキル又はそのアルコキシ類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、乳酸エチル、ジアセトンアルコール、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等があげられる。これらの溶剤は単独又は2種以上混合して用いることができる。

【0035】また、必要に応じて、塗布性を改良するために、ノニオン系、フッ素系、シリコン系等の界面活性剤を添加してもよい。さらに、必要があれば他の相溶性のある添加物を配合してもよい。

【0036】本発明の感光性組成物は、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等によるレジストパターン形成のために用いることができ、感度、解像度に優れている。特に、パターン形成後にベーク処理を行うことによって、集光レンズが形成できる。形成されたレンズは屈折率が大きく、透明性、耐熱性、耐薬品性に優れている。

【0037】本発明の感光性組成物を用いて放射線照射によるレジストパターンを形成する際の使用法は特に限定するものではなく慣用の方法に従って行うことができる。また、レンズパターンはレジストパターン形成後加熱処理を行うことによって得られる。

【0038】例えば、まず、感光性樹脂溶液は本発明のアルカリ可溶性樹脂、感光剤及び熱硬化剤を溶剤に溶解し、濾過（例えば、0.2 μ m孔径程度のフィルターにて）によって不溶分を除去することにより調製される。感光性樹脂溶液をシリコンウエハー等の基板上又はシリコンウエハー上にハードベークした樹脂上にスピコートし、プレベークすることによって感光性樹脂膜が得られる。その後、縮小投影露光装置、プロキシミティーアライナー、ミラープロジェクション、電子線露光装置等にて露光を行い、現像、リンスすることによってレジストパターンを形成できる。現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア等の無機アルカリ水溶液、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第1アミン、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第2アミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第3アミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキッド、テトラエチルアンモニウムヒドロキッド、コリン等の有機アルカリ水溶液を使用することができる。さらに、上記アルカリ水溶液中にアルコ

ール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。塗布、ベーク、露光、現像、リンス等その他の手法は集積回路等を製造するためのレジストパターン形成における常法に従うことができる。

【0039】以上のようにしてレジストパターンを形成可能である。次に、レンズパターンは、形成したレジストパターンをまず、UV光にて全面露光を行い透明性を付与した後、ホットプレート上又はコンベクションオーブン中にて100～200℃、好ましくは130～180℃の所定温度、1～30分程度の所定時間で加熱処理することによって形成できる。レンズの形状、曲率等は設定条件により任意に選択することができる。

【0040】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0041】実施例1

スチレン/無水マレイン酸共重合部分エステル体（共重合比2/1、重量平均分子量5000（GPC測定値、ポリスチレン換算）、アトケムインコーポレーテッド製、SMA（商標）-2625）25g、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体）6.0g、4官能脂環式エポキシ樹脂（ダイセル化学工業製、エポリド（商標）GT-400）4.0g及びジエチレングリコールジメチルエーテル65gを混合溶解した後、0.2 μ mフィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0042】次に、シリコン基板上にレジスト溶液を回転塗布により、2.0 μ m厚のレジスト膜を作成し、90℃、90秒間ホットプレート上にてプリベークを行った。その後、g線縮小投影露光装置（DSW-6300A、GCA）にて露光し、1.2%テトラメチルアンモニウムヒドロキッド水溶液で現像した。パターンニングは400mJ/cm²で0.8 μ mL/Sを解像することができた。

【0043】次に、得られた6 μ mL/SパターンをUV光（PLA-501、キャノン製）にて全面露光（LI=30）を行った後、160℃、10分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させレンズパターンを形成した。レンズパターン形成後、200℃で加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかった。

【0044】レンズパターンの屈折率は1.57であり、レンズ材料として良好な値を示した。

【0045】また、レンズパターンの可視光域での透明性は良好であり、例えば400nmでは97%であった。200℃加熱後も透明性の変化は認められなかった。

【0046】耐薬品性は水、イソプロピルアルコール、キシレン、メチルエチルケトンの溶剤に浸漬したところ

表面荒れは観察されなかった。また、200℃、1時間加熱した試料については、硝酸、塩酸等の鉱酸に対する耐性も全く変化が認められなかった。さらに、250℃、1時間加熱した試料においても耐薬品性は良好で、熱収縮、パターンの変形も認められず、耐熱性が非常に高いことが確認された。

【0047】実施例2

実施例1のレジスト溶液に、さらに、ベンジル-p-ヒドロキシフェニルメチルスルホンウムヘキサフロロアンチモネート（硬化助剤、三新化学製、SI-100）を0.2g添加してレジスト溶液とした。

【0048】次に、実施例1と同様の方法により、パターンニング、レンズ形成を行った。1.0%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、600mJ/cm²で0.8μmを解像することができた。硬化条件は140℃/3分間（ホットプレート）で行うことができ、その際のレンズ形状も良好であった。耐薬品性も良好であった。

【0049】実施例3

ビニルフェノール/メチルメタクリレート共重合体（共重合比1/1、重量平均分子量9000（GPC測定値、ポリスチレン換算））25g、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアドスルホン酸エステル（トリエステル体）6.0g、多官能脂環式エポキシ樹脂（ダイセル化学工業製、サイクロマー（商標）M-100重合体、重量平均分子量5000（GPC測定値、ポリスチレン換算））3.0g及びジエチレングリコールジメチルエーテル90gを混合溶解した後、0.2μmフィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0050】次に、実施例1と同様の方法により、パターンニング、レンズ形成を行った。2.0%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、600mJ/cm²で0.8μmを解像することができた。硬化条件は160℃/10分間（ホットプレート）で行うことができ、その際のレンズ形状も良好であった。耐薬品性も良好であった。

【0051】実施例4

実施例3のレジスト溶液に、さらに、4,4'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン（硬化助剤）を1.0g添加してレジスト溶液とした。

【0052】次に、実施例1と同様の方法により、パターンニング、レンズ形成を行った。2.0%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、500mJ/cm²で0.7μmを解像することができた。硬化条件は150℃/5分間（ホットプレート）で行うことができ、その際のレンズ形状も良好であった。耐薬品性も良好であった。

【0053】実施例5

スチレン/メタクリル酸共重合体（共重合比75/2

5、重量平均分子量6000（GPC測定値、ポリスチレン換算））25g、没食子酸メチルの1,2-ナフトキノンジアドスルホン酸エステル（トリエステル体）

6.0g、多官能脂環式エポキシ樹脂（ダイセル化学工業製、サイクロマー（商標）M-100重合体、重量平均分子量5000（GPC測定値、ポリスチレン換算））3.0g及びジエチレングリコールジメチルエーテル90gを混合溶解した後、0.2μmフィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0054】次に、実施例1と同様の方法により、パターンニング、レンズ形成を行った。0.5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、300mJ/cm²で0.8μmを解像することができた。硬化条件は160℃/10分間（ホットプレート）で行うことができ、その際のレンズ形状も良好であった。耐薬品性も良好であった。

【0055】実施例6

実施例5のレジスト溶液に、さらに、ベンジル-p-ヒドロキシフェニルメチルスルホンウムヘキサフロロアンチモネート（硬化助剤、三新化学製、SI-100）を0.2g添加してレジスト溶液とした。

【0056】次に、実施例1と同様の方法により、パターンニング、レンズ形成を行った。0.4%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、500mJ/cm²で0.8μmを解像することができた。硬化条件は140℃/5分間（ホットプレート）で行うことができ、その際のレンズ形状も良好であった。耐薬品性も良好であった。

【0057】比較例1

熱硬化剤（4官能脂環式エポキシ樹脂）を添加しない以外は実施例1と同様のレジスト溶液を用いて、実施例1と同様の方法にて繰返した。レンズ形成までは充分可能であったが、200℃で加熱した際にはパターンは流動し、レンズの形状を維持できなかった。また、耐薬品性においては、例えば、メチルエチルケトンに浸漬すると溶解した。

【0058】比較例2

熱硬化剤（4官能脂環式エポキシ樹脂）を2官能脂環式エポキシ樹脂（ダイセル化学工業製、セロキサイド（商標）2021）に変更した以外は実施例1と同様のレジスト溶液を用いて、実施例1と同様の方法にて繰返した。レンズ形成までは充分可能であったが、200℃で加熱した際にはパターンは若干流動し、レンズの形状が変化した。また、耐薬品性においては、例えば、メチルエチルケトンに浸漬すると0.5μmの膨潤が認められた。さらに、250℃で加熱処理した場合には、熱収縮によるレンズパターンの変形が観察された。

【0059】比較例3

熱硬化剤（4官能脂環式エポキシ樹脂）を3官能脂環式エポキシ樹脂（ダイセル化学工業製、エボリード（商

10

20

30

40

50

標)GT-300)に変更した以外は実施例1と同様のレジスト溶液を用いて、実施例1と同様の方法にて繰返した。レンズ形成は充分可能であり、200℃で加熱した際にもパターンの流動は認められなかった。しかしながら、耐薬品性においては、例えば、硝酸に対して、200℃、1時間処理を実施した試料においても0.3μmの膨潤が認められた。

【0060】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明においては、アルカリ可溶性樹脂、1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルからなる感光剤、4官能以上の脂環式エポキシ系熱硬化剤及び溶剤を含有するポ

ジ型感光性組成物を用いるので、高感度かつ高解像度なレジストパターンを作成でき、パターンニング後の加熱処理によりレンズ能を有する凹凸パターンを形成することができる。形成されたレンズは屈折率が大きく、可視光域での透明性、耐熱性、耐光性、耐薬品性等に優れた特性を有しているため、カラー固体撮像素子、カラー液晶表示素子等のカラーフィルター上に形成されるマイクロ集光レンズ材料として好適である。さらに、250℃の耐熱性をも有しているため、硬化凹凸パターンを利用した、例えば、反射板、薄膜磁気ヘッド用層間絶縁膜としても使用できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 G 59/40

N J M

G 0 2 B 3/00

8106-2K

G 0 3 C 1/695

9413-2H

G 0 3 F 7/004

5 0 3

7/022

7/039